第 27 卷 第 2 期 2015 年 3 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27 No.2 Mar. 2015

镁合金在 $Mg(ClO_4)_2$溶液中腐蚀性能和放电性能研究

胡启明[1] 张娅[1] 沈 钰[1,2] 周学华[1,2] 陈秋荣[1,2]

1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 上海 200050;
2. 中国科学院嘉兴轻合金技术工程中心 嘉兴 314051

摘要: 通过极化曲线,电化学阻抗谱,恒流放电曲线等方法研究了 AZ31 镁合金在 1.16,1.74,2.30,2.90 和 3.50 mol/L 的 $Mg(ClO_4)_2$溶液中的腐蚀行为和电化学性能以及放电行为。结果表明,AZ31 镁合金在 2.90 mol/L $Mg(ClO_4)_2$溶液中腐蚀电流密度最大,传递电阻最小,放电容量最大。AZ31 镁合金在 $Mg(ClO_4)_2$溶液放电过程中会生成致密腐蚀产物,阻塞放电。并对镁一次电池的发展方向进行了展望。

关键词: 镁一次电池 极化曲线 电化学阻抗谱 恒流放电

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0178-05

Corrosion and Discharge of Magnesium Alloy AZ31 in $Mg(ClO_4)_2$ Solutions

HU Qiming[1], ZHANG Ya[1], SHEN Yu[1,2], ZHOU Xuehua[1,2], CHEN Qiurong[1,2]

1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Jiaxing Light Alloy Engineering Technology Centers, Chinese Academy of Sciences, Jiaxing 314051, China

Abstract: Corrosion behavior, electrochemical characters and discharge performance of AZ31 magnesium alloy in various $Mg(ClO_4)_2$ solutions were investigated by means of polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy and constant current discharge. The result shows that in 2.90 mol/L $Mg(ClO_4)_2$ solution, the transfer resistance of the alloy is the smallest and thereby the discharge capacity is the highest. The dense layer of corrosion products formed during the discharge process in $Mg(ClO_4)_2$ solution, which could inhibit the discharge process by covering effect. Finally, this paper prospects the development direction of magnesium primary batteries.

Key words: magnesium primary battery, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, constant current discharge

1 前言

镁电池是开发较早的电池,目前研究较多的电池分为镁一次电池,镁二次电池,镁/空气电池和镁海水电池。1928 年美国镁业公司的 Wood Robert 等发现了以 Mg 或者镁合金作为一次电池具有相对高的电压,并申请了镁电池专利[1],之后,RC Kirk 又设计组装了镁锰干电池,并发表了论文。

镁锰干电池与锌锰干电池相似,在电池体系 $Mg|Mg(ClO_4)_2|MnO_2$ 中,是以镁筒作为负极,发生氧化反应,$Mg(ClO_4)_2$ 作为电解质,传递电子,以 MnO_2 作为正极材料,得到电子,发生还原反应[2]。

由于 Mg 的还原电位较负,所以电源电动势较

定稿日期: 2014-06-03
基金项目: 上海市科委基础研究重大项目(11DJ1400302),重大科技专项项目 (2011AZ2011) 和科技专项项目 (2012AZ2009) 资助
作者简介: 胡启明,男,1988 年生,硕士生
通讯作者: 陈秋荣,E-mail: qrchen@mail.sim.ac.cn,研究方向为镁合金及其加工技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.167

大，但是Mg是一种活泼性很强的金属，在Mg一次电池放电系统中，存在两种反应相互竞争[3]，导致Mg的利用率很低。一种是产生电流的反应，另外一种是Mg腐蚀的反应，加之Mg的性质活泼，Mg在空气中很容易被氧化成MgO，因此镁电极表面生成钝化膜，阻碍电池反应的进行，产生滞后现象，不能满足高倍率放电要求。若阳极腐蚀开始，就放出H_2和热，促使膜脱落，造成阳极腐蚀反应继续进行，所以镁电池经过放电就存储能力下降，不能满足间歇使用。

负极一般采用镁基合金，放电过程中Mg表面产生钝化膜。钝化膜阻塞电极负极与电解液接触，使放电效率和电池放电容量下降。一般说来，既不接收质子和不产生质子的电解质溶液才会满足表面不产生钝化膜的要求，稳定的大分子镁盐比较少，高氯酸镁是穿透性很强的电解质，可以穿透钝化膜层，使电池反应继续进行[4]。

目前国内外很多学者对镁电池进行了大量研究，关于镁电池的专利很多，但至今没能商用化，制约镁电池发展的因素主要是，负极自腐蚀速度快，另外由于钝化膜引起电压滞后。但镁电池是一种具有前景的新能源。它不像铅酸电池那样含有重金属，污染环境，而且比容量高，密度轻，并且国内镁储量丰富。本文以高氯酸镁为电解液，研究了负极镁合金在此电解液的腐蚀与放电行为，分析了电池失效原因，对改进镁电池放电行为具有重要意义。

2 实验方法

负极采用AZ31镁合金薄片，AZ31镁合金的化学成分为：Al 3.2，Zn 2.6，Mn 0.3，Mg余量。图1是挤压态AZ31的OM像，在挤压过程中合金形成大小均匀的动态再结晶晶粒。极化曲线在AUTOLAB PGSTA T302N电化学工作站测试，采用三电极体系：AZ31镁合金为工作电极，饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极，Pt片为辅助电极。工作电极的面积为1 cm^2的圆片，分别用120#、400#、800#的金相砂纸将表面钝化膜打磨掉，露出金属光泽，表面不能有划痕。电解液分别采用不同浓度的$Mg(ClO_4)_2$溶液。扫描范围在开路电压±0.2 V的范围内，扫速为0.001 V/s，得到极化曲线LP如图2。

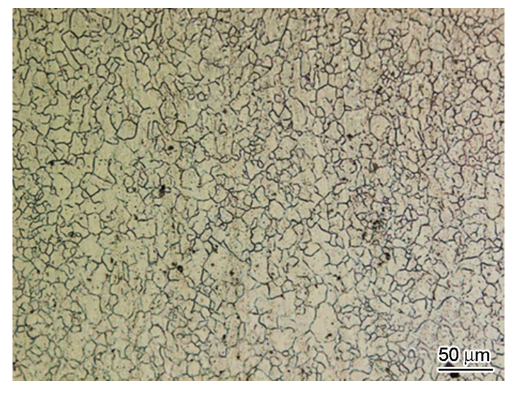


图1 AZ31镁合金的光学显微像

Fig.1 Optical micrographs of AZ31 magnesium alloy

电化学阻抗谱测量仍然使用三电极体系，测试的频率范围为10^{-2}~10^5 Hz，初始电位为极化曲线所确定的开路电位，电化学阻抗电位幅值为5 mV，测试前电极在电解液中静置3600 s，工作电极镁合金圆片做打磨处理，得到的电化学阻抗谱如图3所示。图4给出了电化学阻抗谱的拟合电路。

在LEICA DM 2500M金相光学显微镜下对放电后的AZ31镁合金负极进行了截面观察，并用Rigaku-D/max 2200/PC X射线衍射仪 (XRD) 分析了电池负极放电后的产物。

恒流放电采用自组模拟电池，模拟电池负极采

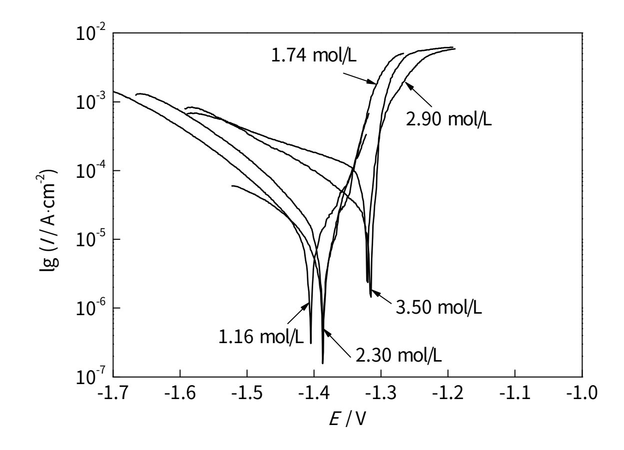


图2 AZ31镁合金在不同浓度$Mg(ClO_4)_2$溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves for AZ31 magnesium alloy in different concentrations of $Mg(ClO_4)_2$ solutions

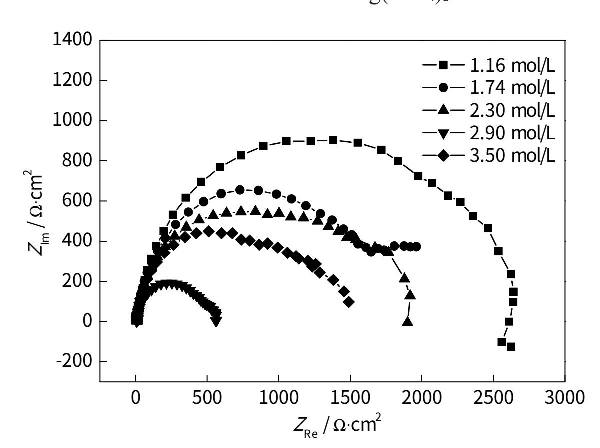


图3 AZ31镁合金在不同浓度$Mg(ClO_4)_2$溶液中的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy of AZ31 magnesium alloy in different concentrations of $Mg(ClO_4)_2$ solutions

用厚度为0.5 mm的AZ31镁板，面积为10 cm^2，正极是88%的γ-MnO_2、9%的乙炔黑和3%羟甲基纤维素钠在球磨罐中球磨烘干涂于泡沫镍上，正负极上各嵌上密封垫圈，并且正负极上部都有注液孔，用以注入电解液[5]。中间是电池隔膜，由于使用的是无机溶剂，所选用的隔膜是亲水性的PE隔膜，电解液是不同浓度的$Mg(ClO_4)_2$。

恒流放电测试仪器使用蓝电Land CT2001A测试仪，10 mA放电，放电电流密度为1 mA/cm^2，截止电压为0.6 V。

3 结果与讨论

3.1 AZ31镁合金在不同浓度的$Mg(ClO_4)_2$中极化曲线

极化电阻大小反映了电流通过时电极电位偏离平衡位置电位的大小。一般来说，极化电阻越大，偏离就越大，电极反应越困难。极化电阻与腐蚀电流密度呈反比，腐蚀电流密度与腐蚀速率呈正比[6]。表1是AZ31镁合金在不同浓度的$Mg(ClO_4)_2$中极化曲线的拟合数据。由表1中可以看出1.16 mol/L的$Mg(ClO_4)_2$腐蚀电流密度最小，耐蚀性最好，随着$Mg(ClO_4)_2$浓度的上升，腐蚀电流密度增大，在2.90 mol/L $Mg(ClO_4)_2$中腐蚀速度最大，继续增加浓度，腐蚀电流密度减小。对电池放电而言，要求极化电阻小，从这方面看应该是2.90 mol/L的$Mg(ClO_4)_2$放电效果较好，但是2.90 mol/L的$Mg(ClO_4)_2$腐蚀电流密度最大。腐蚀速度越大，电池的利用率就会越低。从提高放电效率上看，希望电极反应电子流动速度与电极反应速度相等[7]，并且要求腐蚀速度低，

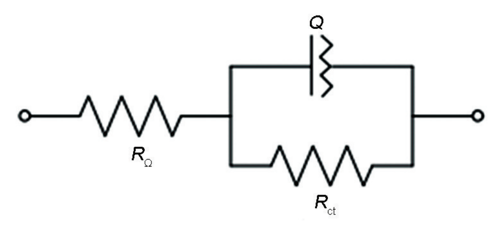


图4 等效电路

Fig.4 Equivalent circuit for EIS

表1 不同浓度高氯酸镁极化曲线分析结果

Table 1 Analysis results of polarization curve indifferent concentrations of $Mg(ClO_4)_2$ solution

$Mg(ClO_4)_2$ mol/L	B_a mV/dec	B_c mV/dec	I_{corr} μA·cm^{-2}	R_p Ω
1.16	15.1990	17.8230	1.5891	2242
1.74	22.2360	27.5270	2.74740	1944
2.3	33.002	36.8320	14.051	538
2.9	42.4120	33.7730	47.16	173.14
3.5	34.58	9.80	10.82	374

1.74 mol/L $Mg(ClO_4)_2$可能放电效果较好。综上所述，在1.74和2.90 mol/L的$Mg(ClO_4)_2$的电解质中，镁电池具有合适的电化学性能。

3.2 电化学阻抗谱

通过图3电化学阻抗测试可以得到电池的欧姆电阻、电化学反应阻抗等参数，以此推测电解液和电极表面的变化情况。在EIS谱图(图3)上看出，AZ31镁合金在不同浓度的$Mg(ClO_4)_2$溶液中测定的EIS谱图高频区均表现为圆弧形，可见镁电极在不同浓度的$Mg(ClO_4)_2$溶液中交流阻抗谱具有一致性，高频区表现为变形的单容抗弧，不存在由扩散引起的Warburg阻抗，图4给出了镁电极在$Mg(ClO_4)_2$溶液中的电化学阻抗的电极系统等效电路。表2为由图3拟合的电路参数。

图4中，R_Ω为溶液电阻，Q为常相位角元件，R_{ct}分别是电荷转移电阻。高频容抗弧与膜层完整性有关，代表着电荷传递电阻。曹楚南等[8]认为容抗弧半圆出现变形，说明除了电极电位是控制变量外，电极表面状态变量也会对电极反应有影响。从图3电化学阻抗谱图(EIS)上分析，镁电极在1.16 mol/L的$Mg(ClO_4)_2$溶液中高频半圆弧变形最大，表明镁负极表面粗糙，可能有钝化膜层覆盖，随着$Mg(ClO_4)_2$浓度增大，容抗弧减小，Cl^-的侵蚀作用增强，从而造成氧化膜减薄和破坏程度加大，同时溶液导电性增加，电荷的传递速度加快。2.90 mol/L $Mg(ClO_4)_2$容抗弧最小，对钝化膜层破坏作用最大，继续增加浓度，容抗弧增大，对钝化膜层破坏作用减小。镁电极在1.16 mol/L $Mg(ClO_4)_2$溶液中低频端出现感抗弧，曹楚南等[8]认为感抗弧的出现表明阳极溶解过程中存在中间产物。

电化学阻抗谱反映出的规律与极化曲线大体是一致的，极化电阻和传递电阻都是随着$Mg(ClO_4)_2$浓

表2 AZ31镁合金在不同浓度$Mg(ClO_4)_2$溶液中的EIS拟合电路参数

Table 2 EIS fitting circuit parameters for AZ31 magnesium alloy in different concentration $Mg(ClO_4)_2$ solution

$Mg(ClO_4)_2$ mol/L	R_Ω Ω	Q μF·cm^{-2}	n	R_{ct} Ω
1.16	17.250	17.2	0.880	2449
1.74	10.160	12.7	0.905	1702
2.30	8.870	16.8	0.877	1588
2.90	5.020	17.1	0.887	513
3.50	7.442	16.2	0.891	1225

度增加先减小后增大。综上所述，2.90 mol/L穿透钝化膜能力较好。

3.3 腐蚀产物分析

电池放电结束后，会发现有一层厚厚的致密的黑色腐蚀产物覆盖于负极表面。由图5放电后AZ31镁合金负极截面可以看出：AZ31镁合金负极放电后在1.16 mol/L $Mg(ClO_4)_2$中腐蚀产物膜层较薄，腐蚀程度较低，随着$Mg(ClO_4)_2$浓度的增加，腐蚀产物膜层变厚；电解质为2.30 mol/L $Mg(ClO_4)_2$时，AZ31镁合金负极放电过程中出现大面积点蚀的情况，以沿晶腐蚀为主，腐蚀深入基体，而且出现双层膜结构，在靠近负极AZ31镁合金的膜层致密，稍远一侧的膜层相对疏松；当电解质$Mg(ClO_4)_2$浓度为3.50 mol/L时，AZ31镁合金负极表面膜层变疏松，出现大面积均匀腐蚀。

黑色腐蚀产物的出现使电池的内阻变大，负极表面膜层的覆盖使得Mg^{2+}无法穿过，放电反应难以进行，使得镁负极利用率很低。放电结束后使用XRD对电极覆盖产物进行分析，测试结果如图6所示。

图6所示，镁电池放电后负极表面堵塞放电进行的是电池反应产物$Mg(OH)_2$，开始放电时反应产物$Mg(OH)_2$比较疏松，$Mg(ClO_4)_2$中的Cl^-由于原子半径相当的小，可以在非致密负极表面膜中穿过，破坏成膜反应的进行，但随着电池反应的进行，OH^-的浓度的增加，阳极产生的Mg^{2+}越来越多的与OH^-结合，这层膜容易吸附在金属电极表面，随着时间的增加，膜层越来越厚，最后变成致密层，即使离子半径很小、穿透能力很强的Cl^-也无法穿过，最终放电反应难以进行。

3.4 恒流放电测试

在图7电压—容量曲线图上看到，镁合金负极在不同浓度$Mg(ClO_4)_2$中，镁电池放电时间可以达到10 h以上，电池容量在110 mAH左右，放电平台较高可以在1.5 V左右。镁电池在不同浓度$Mg(ClO_4)_2$溶液中放电电压不同，随着$Mg(ClO_4)_2$的浓度增加，放电平台升高，镁电池在1.16 mol/L的$Mg(ClO_4)_2$中放电平台最低，并且出现电压波动，可能与电极反应的产物覆盖在镁合金电极表面的钝化膜层有关，而在1.74和2.90 mol/L浓度的$Mg(ClO_4)_2$放电平稳，放电平台高。电池容量先是随着$Mg(ClO_4)_2$浓度的升高而升高，镁电极在2.90 mol/L的$Mg(ClO_4)_2$溶液中，电池的放电容量达到最大，之后随着浓度升高，电池放电容量下降。原因可能是随着$Mg(ClO_4)_2$浓度增

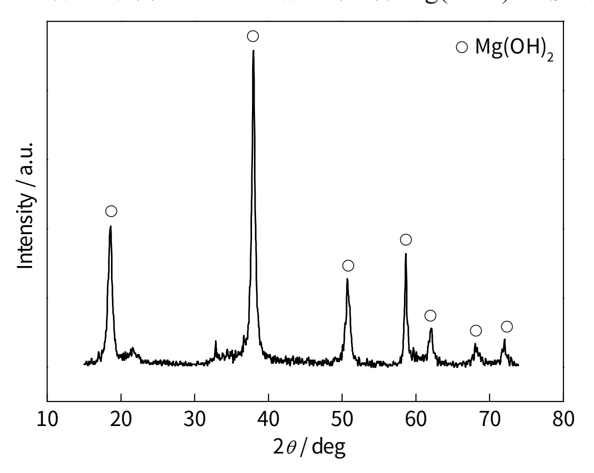


图6 负极放电后产物的XRD谱

Fig.6 XRD analysis for cathode product after discharge

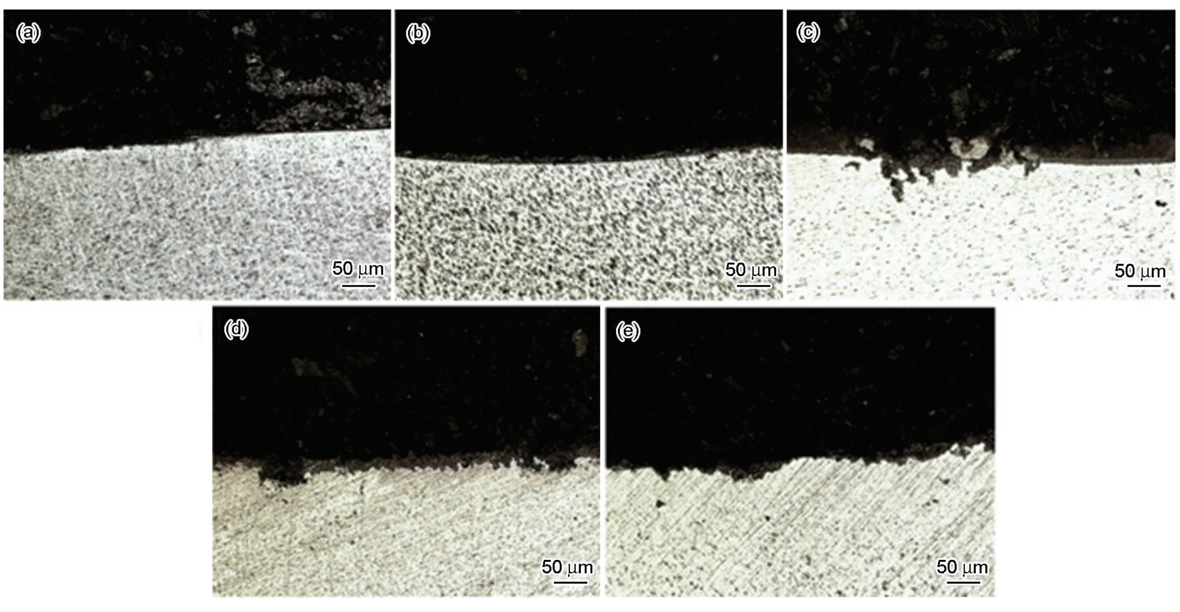
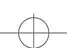


图5 AZ31镁合金在不同浓度$Mg(ClO_4)_2$溶液中电解质放电后的显微镜截面

Fig.5 Microscope section after discharge for AZ31 magnesium alloy at 1.16 mol/L (a), 1.74 mol/L (b), 2.30 mol/L (c), 2.90 mol/L (d) and 3.50 mol/L (e) concentration of $Mg(ClO_4)_2$ solution



加对钝化膜破坏作用增大，并且低浓度电解液的活性低，电子离子传递困难，放电不易进行，随着电解质浓度升高，粒子活度也升高，电导率升高，当浓度达到一定程度后，由于正负离子之间的相互作用力增大，离子的运动速度降低，电导率反而下降[9]。对极化曲线分析的得出，1.74 和 2.90 mol/L 的 $Mg(ClO_4)_2$ 可能满足耐蚀性与放电活性要求，电化学阻

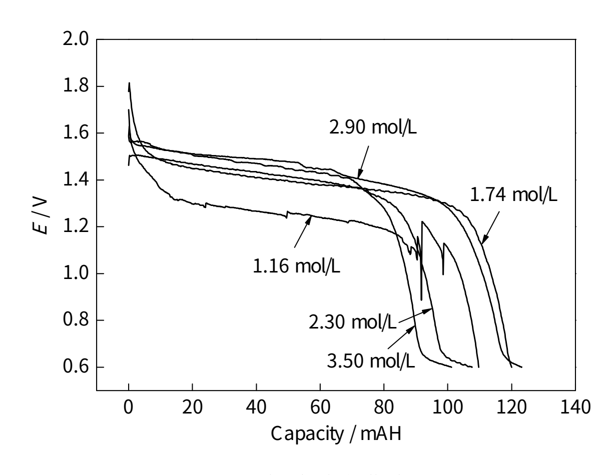


图7 恒流放电曲线

Fig.7 Curves of constant current discharge

抗得出镁负极在 2.90 mol/L $Mg(ClO_4)_2$ 中传递电阻小，穿透能力强，验证了镁负极在 2.90 和 1.74 mol/L 的 $Mg(ClO_4)_2$ 溶液中放电容量大。从以上分析可以得出，阻碍电池放电主要原因是腐蚀膜层覆盖，所以要提高电池放电容量首先要解决腐蚀问题[10]。

4 结论

(1) 镁合金电极随着 $Mg(ClO_4)_2$ 溶液浓度的升高，腐蚀电流密度先升高后降低，耐蚀性先降低，后升高。1.74 mol/L 能够满足放电与耐蚀的要求。在 2.90 mol/L 极化电阻最小。

(2) 镁合金电极随着 $Mg(ClO_4)_2$ 溶液浓度的升高，传递电阻减小，在 2.90 mol/L $Mg(ClO_4)_2$ 溶液中传递电阻最小，继续增加 $Mg(ClO_4)_2$ 浓度，传递电阻增大。

(3) 镁电池最终不能放电的原因是电池产物 $Mg(OH)_2$ 致密的覆盖于镁负极上，离子扩散成为主要控制步骤。

(4) 1.74 和 2.90 mol/L $Mg(ClO_4)_2$ 放电容量最大，放电平台最高，镁电池的放电平台随着 $Mg(ClO_4)_2$ 浓度升高而升高，而电池放电容量先随着 $Mg(ClO_4)_2$ 浓度升高而升高，$Mg(ClO_4)_2$ 浓度达到一定值，继续增大 $Mg(ClO_4)_2$ 浓度，电池放电容量下降。

参考文献

[1] Wood R T. Magnesium primary cell [P]: US, 1696873. 1928

[2] Wood R T. Magnesium anode dry cell [P]: US, 789526. 1956

[3] 石春梅, 曾小勤, 常建卫等. 镁二次电池的研究现状 [J]. 电源技术, 2010, 9(1): 975

[4] 郑伟伟. 镁电极在不同电解质溶液中电化学性能初步研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009

[5] Du J, Wang Z, Niu Y, et al. Double liquid electrolyte for primary Mg batteries [J]. J. Power Sour., 2013, 09: 25

[6] 高正源, 潘复生, 汤爱涛等. AZ31镁合金表面纳米 Al_2O_3 涂层的耐蚀耐磨性能研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(08): 1069

[7] 熊媛媛. 镁电池电解液研究 [D]. 上海: 中科院上海微系统与信息技术研究所, 2013

[8] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002

[9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990

[10] 熊媛媛, 张娅, 胡少峰等. 添加剂 $La(CH_3COO)_3$ 和 NaF 对 AZ31 在 $Mg(ClO_4)_2$ 溶液中电化学性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 241

